

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-290783

(43)Date of publication of application : 17.10.2000

(51)Int.Cl.

C23C 22/40
C23C 22/17
C23C 28/00
// B05D 7/14

(21)Application number : 2000-022936

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP
NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 31.01.2000

(72)Inventor : MIYAUCHI YUJIRO
TAKAHASHI AKIRA
MORISHITA ATSUSHI
SHIMAKURA TOSHIAKI
YAMAZOE KATSUYOSHI

(30)Priority

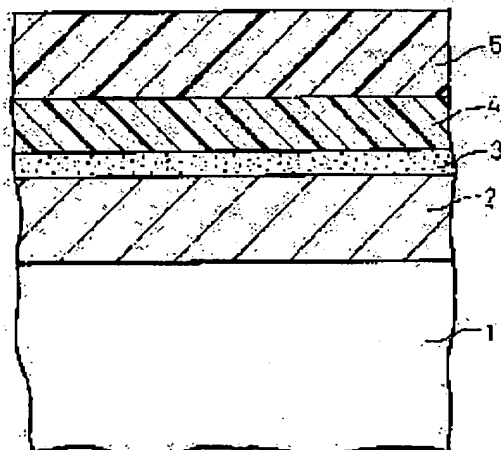
Priority number : 11024179 Priority date : 01.02.1999 Priority country : JP

(54) WELDABLE NON-CHROMIUM TYPE BLACKENING TREATED GALVANIZED STEEL SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a weldable non-chromium type blackening treated galvanized steel sheet subjected to corrosion resisting treatment instead of chromate treatment.

SOLUTION: A galvanized steel sheet 1 is used as a base, on the surface of the galvanized steel sheet, a metal/oxide composite black film 3 contg. the metals of nickel and zinc and tie oxides of nickel and zinc and optionally contg. the hydroxides thereof is formed, moreover, on the surface, a non-chromium type rust preventive film layer 4 contg. a resin and either at least a



thiocarbonyl group-contg. compd. or a vanadic compd. and optionally contg. at least one kind of a phosphoric compd. and particulate silica is formed, and, if required, as the upper layer thereof, an organic resin layer 5 optionally contg. a black pigment and/or a rust preventive pigment is applied as well.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Make a zinc system plating steel plate into a substrate, and the metal / oxide compound black coat which contains a hydroxide in the oxide and arbitration of nickel, a zincky metal and nickel, and zinc are formed in the front face of a zinc system plating steel plate. Moreover With resin, at least A thiocarbonyl group content compound And the non-chromium mold black processing zinc system plating steel plate which is characterized by having the non-chromium mold rust-proofing coat layer which consists of a coat layer which contains at least one sort in a phosphoric acid compound and a particle silica in arbitration, including either of the banazin san compounds and which can be welded.

[Claim 2] The coat layer to which said non-chromium mold rust-proofing coat layer contains at least one sort in the phosphoric acid compound 0.1 - 5 weight sections (as PO₄), and particle silica 10 - the 500 weight sections in arbitration at least with (1) resin 30 - the 500 weight sections, including the thiocarbonyl group content compound 0.2 - 50 weight sections, The banazin san compound 0.1 - 10 weight sections are included at least with (2) resin 50 - the 100 weight sections. To arbitration Or the thiocarbonyl group content compound 0.2 - 50 weight sections, The non-chromium mold black processing zinc system plating steel plate which is the coat layer which contains further at least one sort in the phosphoric acid compound 0.1 - 5 weight sections (as PO₄), and particle silica 10 - the 500 weight sections and in which welding according to claim 1 is possible.

[Claim 3] The non-chromium mold black processing zinc system plating steel plate which is characterized by having an organic resin layer further in the upper layer of a non-chromium mold rust-proofing coat layer and in which welding according to claim 1 or 2 is possible.

[Claim 4] The non-chromium mold black processing zinc system plating steel plate which is characterized by the thing of a non-chromium mold rust-proofing coat layer and/or an organic resin layer for which a black pigment is contained above on the other hand at least and in which welding according to claim 1, 2, or 3 is possible.

[Claim 5] The non-chromium mold black processing zinc system plating steel plate which is characterized by containing a non-chromium mold rust-proofer in said organic resin layer and in which welding according to claim 3 or 4 is possible.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the non-chromium mold black processing zinc system plating steel plate which can be welded.

[0002]

[Description of the Prior Art] The black steel plate which does not reflect optical light inside is required of optical instruments, such as an electrophotography type copy machine. Although what is necessary is just to paint a black coating to a steel plate, a paint film is about 20 micrometers. Since it becomes thickness, there is no weldability at such a steel plate that carried out black paint. If black paint is carried out after welding, cost will increase.

[0003] Then, the black steel plate which can be welded is called for. Making black the front face of a zinc alloy plating steel plate is indicated by anodizing the front face of a zinc nickel alloy plating steel plate, and changing a part into an oxide as a black steel plate in which such welding is possible, (JP,58-151491,A and JP,62-77482,A). This black zinc system plating steel plate is 1 micrometer about the organic resin film further, after performing chromate treatment further on a metal / oxide compound black coat layer. It forms by the thickness of extent, and press workability is used, giving. This organic resin layer can be made to contain a black pigment.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In such a surface treatment black steel plate, rustproofing of a clo mate system is performed for corrosion-resistant grant. Since it has the description which the property for hexavalent chromium to be eluted and to repair a barrier if a blemish occurs in a coat while forming the refractory sex skin film of chromium and having the barrier effectiveness, when it processes with the chromium of water-soluble 6 ** is [chromate treatment] characteristic, therefore is excellent in corrosion resistance, for the rust-proofing application of a zinc system plating steel plate, chromate treatment is chiefly performed especially as a corrosion-resistant grant coat till today.

[0005] However, although it is called chromate treatment, it not only does not necessarily have sufficient corrosion resistance, but recently, the requests to non-chromium rustproofing are mounting. So, in this invention, responding to such a request, it can weld and aims at offering the black zinc system plating steel plate excellent in the corrosion resistance of a non-chromium mold.

[0006]

[Means for Solving the Problem] This invention makes a zinc system plating steel plate a substrate for the above-mentioned purpose. On the front face of a zinc system plating steel plate The metal / oxide compound black coat which contains a hydroxide in the oxide and arbitration of nickel, a zincky metal and nickel, and zinc are formed. It has the non-chromium mold rust-proofing coat layer which consists of a coat layer which contains at least one sort in a phosphoric acid compound and a particle silica in arbitration at least with resin on it, including either a thiocarbonyl group content compound and a banazin san compound. It attains by offering the non-chromium mold black processing zinc system plating steel plate which is characterized by having an organic resin layer as the upper layer further as

occasion demands and which can be welded.

[0007] The coat layer to which the above-mentioned non-chromium mold rust-proofing coat layer contains at least one sort in the phosphoric acid compound 0.1 - 5 weight sections (as PO₄), and particle silica 10 - the 500 weight sections in arbitration at least with (1) resin 30 - the 500 weight sections, including the thiocarbonyl group content compound 0.2 - 50 weight sections, The banazin san compound 0.1 - 10 weight sections are included at least with (2) resin 50 - the 100 weight sections. To arbitration Or the thiocarbonyl group content compound 0.2 - 50 weight sections, It is desirable that it is the coat layer which contains further at least one sort in the phosphoric acid compound 0.1 - 5 weight sections (as PO₄), and particle silica 10 - the 500 weight sections.

[0008] A non-chromium mold rust-proofer can be contained in the thing of a non-chromium mold rust-proofing coat layer and/or an organic resin layer for which a black pigment is contained above on the other hand at least, or said organic resin layer. The non-chromium mold black processing zinc system plating steel plate in which this welding is possible has the advantage which has the corrosion resistance which is not inferior to the conventional black processing zinc system plating steel plate which carried out chromate treatment, does not use chromium, or can reduce the amount of chromium.

[0009]

[Embodiment of the Invention] A galvanized steel sheet or a zinc alloy plating steel plate, especially a zinc nickel alloy system plating steel plate are used for the zinc system plating steel plate of this invention as a substrate. This zinc system plating steel plate can perform the usual processing of hot water rinsing, alkaline degreasing, etc.

[0010] The zinc system plating steel plate of this invention black-ization-processes the front face of zinc system plating first. As for the black coat formed in a zinc system plating front face, the hydroxide of these metals may be further contained including the oxide of zinc, the metals containing nickel, and these metals at least. By forming such a metal / an oxide compound coat in a zinc system plating front face, the front face of a zinc system plating steel plate can be black-ized.

[0011] The amount of the oxide in a metal / oxide compound coat or a hydroxide is not especially limited to black-izing a coat that what is necessary is just a complement. This black-ized processing is good by the approach of applying the drugs of a nitric-acid system besides anodic oxidation which is indicated by JP,3-52557,B, and black-izing a front face, the method of carrying out the spray of the mixture of the acid, for example, the sulfuric acid, and phosphoric acid of an oxidizing quality, and oxidizing a zinc system plating front face further, or the method of making a zinc system plating front face carry out the marginal deposit of the black coat with a cathode electrolytic decomposition process.

[0012] As a concrete approach of forming such a black coat in the front face of a zinc system plating steel plate As a means by anodic oxidation, the nitrate of 0.3 - 3 mol/L is included in a Zn-nickel alloy-plating steel plate. And they are 20 A/dm² and 100 C/dm² at the aqueous acids of 0.9-1.5 in which the ratio of forward phosphoric acid / nitrate contains the forward phosphoric acid of 1.5 ** -5.0 by the mole ratio. It is obtained by carrying out anodizing (JP,3-52557,B). As a means by anode plate electrolysis, moreover, Zn²⁺ of 12 - 67 g/L, They are 1 - 50 A/dm² and 5 - 100 C/dm² in the aqueous acids which contain NO₃ of nickel²⁺ and 2 g/L, and the thiosulfuric acid of 0.5 g/L by nitrate conversion. It is obtained by carrying out cathode electrolysis (JP,3-69993,B).

[0013] Moreover, the amount of covering of the black metal / oxide compound coat in the non-chromium mold black processing zinc system plating steel plate of this invention is 0.1 g/m² - 5 g/m². Within the limits is suitable. 0.1 g/m² If thin, the effectiveness of sufficient black-izing will not be acquired, and they are 5 g/m². When it exceeds, there is a possibility that a coat may exfoliate. The non-chromium mold black processing zinc system plating steel plate of this invention has the non-chromium mold rust-proofing coat layer which contains a thiocarbonyl group content compound or a banazin san compound by using resin as the base on a black metal / oxide compound coat.

[0014] A non-chromium mold rust-proofing coat layer is a coat layer which used resin as the base. Here, that what is necessary is just what can be used as aquosity resin as resin, though it is water-insoluble nature originally besides water soluble resin, it says including that (water-dispersion resin) from which micro-disperse will be able to be underwater carried out by insoluble resin like an emulsion or

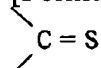
suspension. As resin which can be used as such aqueous resin, for example, polyolefine system resin, polyurethane system resin, acrylic resin, polycarbonate system resin, epoxy system resin, polyester system resin, alkyd system resin, phenol system resin, the resin of other heat hardening molds, etc. can be illustrated, and it is more desirable that it is resin which can construct a bridge. Especially desirable resin is polyolefine system resin, polyurethane system resin, and both mixed resin. Two or more kinds of these aqueous resin may be mixed and used.

[0015] Since a thiocarbonyl group content compound is a sulfide, and tends to stick to a surface of metal and oxidizing power is also excellent, it passivates a surface of metal and does the rust-proofing effectiveness so. It is thought that a site [activity / front face / zinc system plating] is adsorbed, and especially the ion of the thiol group in a thiocarbonyl group content compound demonstrates the rust-proofing effectiveness. Moreover, a thiocarbonyl group content compound acts as a bridge formation accelerator of a resin coat, micropore of a resin coat is lessened, it also has the effectiveness which intercepts harmful ion, such as water and a chlorine ion, efficiently, and it is thought that this also contributes to the rust-proofing effectiveness.

[0016] Setting to this invention, a thiocarbonyl group content compound is a thiocarbonyl group (formula 1).

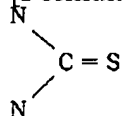
[0017]

[Formula 1]



[0018] The compound which **** is said. Typically, it is [0019].

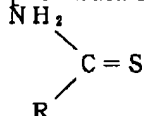
[Formula 2]



[0020] The thiourea come out of and expressed and its derivative, for example, a methylthio urea, dimethyl thiourea, ethyl thiourea, diethyl thiourea, diphenyl thiourea, a thiopental, thiocarbazine, thio cull BAZON, thio cyanuric acid, thiohydantoin, 2-thio URAMIRU, 3-thio urazole, etc.;

[0021]

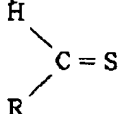
[Formula 3]



[0022] The thioamide compound come out of and expressed, for example, a thio formamide, thioacetamide, a thio propione amide, a thio benzamide, thio cull boss CHIRIRU, thio saccharin, etc.;

[0023]

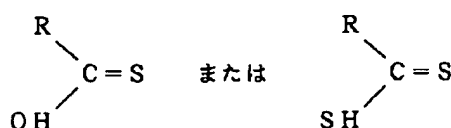
[Formula 4]



[0024] The thioaldehyde compound come out of and expressed, for example, thio formaldehyde, thio acetaldehyde, etc.;

[0025]

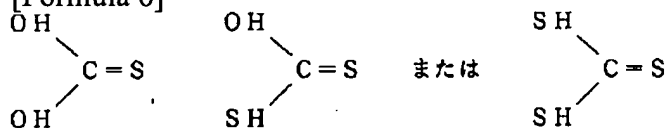
[Formula 5]



[0026] The thioic acid, for example, a thioacetic acid, come out of and expressed, thiobenzoic acid, dithio acetic acid, etc.;

[0027]

[Formula 6]



[0028] The thiocarbonic acids come out of and expressed; the compound which has the structure of the other formulas 1, for example, thio KUMAZON, thio spider CHIAZON, the thionine blue J, a thio pyrone, a thio pilin, a thio benzophenone, etc. are illustrated. The content of a thiocarbonyl group content compound has the good 0.2 - 500 weight section to resin 30 - the 500 weight sections. If [than this] more [there is no improvement in the rust-proofing effectiveness when there are few contents of a thiocarbonyl group content compound than this, and], it is not inferior to the adhesion of a finishing paint film, and economical.

[0029] The banazin san compound also found out doing so the same rust prevention as a chromic-acid compound. Like a chromic-acid compound, a banazin san compound forms a passive state coat in a zinc system plating front face at the time of spreading, and does the rust-proofing effectiveness so. Furthermore, also when a corrosion part occurs on a zinc system plating front face, it is thought that it also has the effectiveness which the banazin san ion which exists in a coat acts on a corrosion part, and controls corrosion reaction.

[0030] As a banazin san compound used for a non-chromium mold rust-proofing coat layer, banazin san ammonium, vanadium acid sodium, a vanadium acid potassium, etc. can be used, for example. The amount of a banazin san compound has good within the limits of 0.1 - 10 weight section to resin (solid content) 50 - the 100 weight sections. When fewer than this, even if the rust-proofing effectiveness is not enough and there is than this, the rust-proofing effectiveness is saturated and becomes uneconomical. [more]

[0031] That rust-proofing effectiveness of this non-chromium mold rust-proofing coat layer improves remarkably by including a phosphoric acid compound with a thiocarbonyl group content compound or a banazin san compound. As stated previously, a thiocarbonyl group content compound or a banazin san compound is adsorbed to a site [activity / front face / zinc system plating], the rust-proofing effectiveness is demonstrated, but since phosphoric acid acts on the field where a zinc system plating front face is inactive, an activity front face is formed in it and a thiocarbonyl group content compound or a banazin san compound adsorbs there, the rust-proofing effectiveness is demonstrated on the whole zinc system plating front face, and it is thought that the rust-proofing effectiveness improves. Moreover, a phosphoric acid compound also acts as a bridge formation accelerator of a resin coat, micropore of a resin coat is lessened, it also has the effectiveness which intercepts harmful ion, such as water and a chlorine ion, efficiently, and it is thought that this also contributes to the rust-proofing effectiveness.

[0032] As a phosphoric acid compound, although what is necessary is just to include phosphoric acid ion, ammonium phosphate, sodium phosphate, a phosphoric acid potassium, various phosphoric ester, etc. can be used, for example. The amount of the phosphoric acid compound in a non-chromium mold rust-proofing coat layer has good within the limits of 0.1 - 5 weight section as phosphoric acid ion to resin 30 - the 500 weight sections. If the rust-proofing effectiveness is not fully demonstrated for a phosphoric acid compound under in the 0.1 weight section but 5 weight sections are exceeded on the other hand, the rust-proofing effectiveness may fall on the contrary, or resin may gel in the state of a coating solution, and there may be fault.

[0033] Moreover, if a particle silica is added in the non-chromium mold rust-proofing coat layer containing a thiocarbonyl group content compound or a banazin san compound, rust prevention (corrosion resistance) will be promoted further. And in addition to corrosion resistance, drying, abrasion-proof nature, and paint film adhesion are also improvable. Since it has particle size with a detailed particle silica in this invention, when it is made to distribute underwater, the silica which has a property with which a moisture powder condition can be maintained to stability and sedimentation is not semipermanently accepted to be is named generically and said. As the above-mentioned particle silica, there are few impurities, such as sodium, and if it is the thing of a weak alkali system, it will not be limited especially. For example, the silica gel of marketing, such as "the Snow tex N" (Nissan Chemical Industries, Ltd. make) and "ADERAITO AT-20N" (Asahi Denka Kogyo K.K. make), or the commercial Aerosil powder silica can be used.

[0034] As for the content of a particle silica, it is desirable that it is the 10 - 500 weight section to resin 30 - the 500 weight sections. In under 10 weight sections, there is little effectiveness of addition, and it saturates [the effectiveness of corrosion-resistant improvement] above the 500 weight sections and is uneconomical. Furthermore, according to this invention, when a thiocarbonyl group content compound or a banazin san compound, and a water-dispersion silica live together, even if a phosphoric acid compound does not exist, it is also checked that sufficient rust-proofing effectiveness is acquired. However, as for the content of the particle silica in this case, it is desirable that it is the 50 - 500 weight section to resin 30 - the 500 weight sections.

[0035] Furthermore, other components may be contained in the non-chromium mold rust-proofing coat layer of this invention. For example, a pigment, a surfactant, etc. can be mentioned. Moreover, in order to raise the compatibility of resin, and a silica particle and a pigment and to raise adhesion with the phosphoric acid ghost layer of resin, zinc, or iron etc. further, a silane coupling agent, its hydrolysis condensate, or those both may be blended. "The hydrolysis condensate of a silane coupling agent" here uses a silane coupling agent as a raw material, and means the oligomer of the silane coupling agent which carried out the hydrolysis polymerization. As a pigment, inorganic pigments, such as titanium oxide (TiO₂), a zinc oxide (ZnO), a zirconium dioxide (ZrO), calcium carbide (CaCO₃), a barium sulfate (BaSO₄), an alumina (aluminum 2O₃), kaolin clay, carbon black, and an iron oxide (Fe 2O₃ and Fe 3O₄), various color pigments, such as an organic pigment, etc. can be used, for example. In these, the carbon black which can be easy to acquire a black appearance is more desirable. Furthermore, it is also effective to add delustering, the resin particle which is the particle size of 10 micrometers or less in order to make properties, such as lubricity, give, a grinding silica, a wax particle, etc.

[0036] Although there is especially no limit as the above-mentioned silane coupling agent which can be used by this invention, as a desirable thing for example, : which can mention the following -- vinyl methoxysilane and vinyltrimethoxysilane -- A vinyl ethoxy silane, vinyltriethoxysilane, 3-aminopropyl triethoxysilane, 3-glycidoxypentyltrimethoxysilane, 3-methacryloxy propyl trimethoxysilane, 3-mercapto propyltrimethoxysilane, an N-(1, 3-dimethyl butylidene)-3-(triethoxy silyl)-1-propane amine, N and N'-screw [3-(trimethoxysilyl) propyl] ethylenediamine, N-(beta-aminoethyl)-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-(beta-aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, Gamma-glycidoxypentyltrimethoxysilane, gamma-glycidoxy propyltriethoxysilane, gamma-glycidoxy propyl methyl dimethoxysilane, 2-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, Gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, gamma-methacryloxypropyl triethoxysilane, gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, gamma-mercapto propyl triethoxysilane, N-[2-(vinylbenzylamino)ethyl]-3-aminopropyl trimethoxysilane.

[0037] Especially a desirable silane coupling agent is vinyltrimethoxysilane, vinyl ethoxy silane, 3-aminopropyl triethoxysilane, 3-glycidoxypentyltrimethoxysilane, 3-methacryloxy-propyl-trimethoxysilane, 3-mercapto propyltrimethoxysilane, N-(1, 3-dimethyl butylidene)-3-(triethoxy silyl)-1-propane amine, N, and N'-screw [3-(trimethoxysilyl) propyl] ethylenediamine. These silane coupling agents may use one kind independently, or may use two or more kinds together.

[0038] As for the above-mentioned silane compound, in this invention, it is desirable as solid content that it is 0.01 - 20 weight section to the organic resin 100 weight section. When the fall of the addition

effectiveness will be accepted if the addition of a silane compound becomes under the 0.01 weight section, corrosion resistance and the improvement effectiveness in finishing paint adhesion run short and 20 weight sections are exceeded, resin may gel in the state of a coating solution, and fault may arise.

[0039] In order to form such a coat, the coating agent constituent which contains underwater a predetermined component (the aquosity resin which becomes the basis of organic resin, an inhibitor component, other arbitration components) is adjusted, and it applies to the galvanized steel sheet which performed black processing of this invention beforehand, and a paint film is heated and it dries. By the concentration of arbitration, a coating agent constituent is adjusted and does not interfere. Generally, the coating agent constituent which carries out 20-99 weight section content of 1 - 80 weight section and the water for solid content (components other than water) is desirable from a viewpoint of heating and desiccation of spreading and after that. Especially the method of application of a coating agent constituent is not limited, but, generally the well-known method of application, for example, a roll coat, an air spray, an airless spray, immersion, etc. can be used for it. Stiffening resin in the case of hardenability resin, the case of cross-linking resin makes resin construct a bridge with heating of a paint film. What is necessary is just to perform heating and desiccation of a paint film (burned) by the well-known method of using an air-heating furnace, an induction heating furnace, a near infrared ray furnace, a direct heating furnace, etc., or the approach which combined these. Or without using these forced dryings, you may season naturally and may season naturally a metallic material after applying a coating agent constituent for a preheating to be carried out. Moreover, it can also be made to harden with energy lines, such as ultraviolet rays and an electron ray, depending on the class of aquosity resin to be used. As whenever [stoving temperature], 50-250 degrees C is good. Since membrane formation nature with it is not obtained, the rust-proofing force is insufficient. [the slow vapor rate of moisture and] [sufficient at less than 50 degrees C] If it exceeds 250 degrees C, since the pyrolysis of organic resin etc. will arise on the other hand, there is a problem which rust-proofing nature and a water resisting property fall, and also yellows an appearance. 70-200 degrees C is more desirable. In hot air drying, the drying time for [1 second -] 5 minutes is desirable. Moreover, what is necessary is just to perform cooling after heating / desiccation by well-known approaches, such as water cooling, air cooling, and natural air cooling, or the approach which combined these.

[0040] 0.1-3 micrometers is suitable for the thickness (desiccation) of a non-chromium mold rust-proofing coat layer. The rust-proofing force is insufficient in less than 0.1 micrometers. On the other hand, if thickness is too thick, while weldability will be checked, as a non-chromium mold rust-proofing coat layer, it is uneconomical, and inconvenient also to paint. Then, as an upper limit of thickness, 3.0 micrometers is good. Especially the method of application of a non-chromium mold rust-proofing coat layer is not limited, but the roll coat generally used, an air spray, an airless spray, immersion, etc. can be used for it.

[0041] The non-chromium mold black zinc system plating steel plate of this invention has an organic resin layer as the upper layer further as occasion demands on the above-mentioned non-chromium mold rust-proofing coat layer. This organic resin layer is good also as a layer aiming at lubricity, fingerprint-proof nature, abrasion-proof nature, etc., although press workability is mainly given. As drainage system resin which can be used as organic resin, the Pori acrylic, a polyolefine system, a polyurethane system, a poly epoxy system, a polyester system, the poly butyral system, a polyamide system, the poly amino systems, and such copolymers and mixture can be mentioned.

[0042] The same can be said of the resin which forms the coat of a solvent system and a fine-particles system. Besides, as for especially the organic resin layer of a layer, it is desirable that a black pigment is included in order to prevent surface reflection of optical light better. If an organic resin layer contains a rust preventive pigment further, its corrosion resistance will improve notably by the synergistic effect with a non-chromium mold rust-proofing coat layer.

[0043] Besides, although not necessarily limited to non-chromium, since the non-chromium mold rust-proofing coat layer of this invention is non-chromium, as for the rust preventive pigment of a layer coat, it is desirable that it is a non-chromium rust preventive pigment. In this invention, the rust preventive pigment contained in the upper coat means a solid rust-proofer, and does not mean a coloring agent. For

example, particle titanium oxide, phosphite, etc. can be mentioned as particle silicas, such as vanadium systems, such as molybdic-acid systems, such as an acid zinc system in which ** phosphoric acid zinc, iron phosphate, phosphoric acid aluminum, etc. are not, ** molybdic-acid calcium, molybdic-acid aluminum, and barium molybdate, and ** vanadium oxide, ** moisture powder silica, and a fume silica, and ** and others.

[0044] Especially, primary mean particle diameter is suitable for a particle silica 100nm or less.

Moreover, the rust-proofer used for the non-chromium mold rust-proofing coat layer formed in the black metal / oxide compound coat layer front face can also be used as a rust preventive pigment or an additional rust-proofer. In order to give properties, such as lubricity, fingerprint-proof nature, abrasion-proof nature, and fabrication nature, to the upper coat, if needed, it can devise to a coat and additives, such as a wax and a delustering agent, can be added.

[0045] Although formation of the upper coat can be performed like surface treatment, whenever [stoving temperature] is suitably chosen according to a coat.

[0046]

[Example] In the following examples, the non-chromium mold black zinc system plating steel plate shown in drawing 1 was produced. In drawing 1, in a zinc system plating layer and 3, a black metallic-oxide compound coat layer and 4 express a non-chromium mold rustproofing coat layer, and, as for 1, 5 expresses [a steel plate and 2] the organic resin layer.

[0047] [The evaluation approach]

1) Black appearance L value : as lightness (JIS Z8370) black, $L \leq 20$ is the need. It is ≤ 15 preferably. G value: -- 60-degree the include angle of -60 degrees -- gloss -- measurement -- it is 15 or less preferably.

a) With the Scotch tape after 4mm phi 180 degree bending processing, the adhesion of the processed coat in coat adhesion this invention was stuck, exfoliated, and evaluated extent of the exfoliation according to the following evaluation approaches.

Ten points : Nine abnormalities-less points : Eight points 10% or less : The rate which exfoliated Seven points 20% or less : The rate which exfoliated Six points 30% or less : The rate which exfoliated the rate which exfoliated -- 40% or less 5 point: -- the rate which exfoliated -- 50% or less 4 point: -- the rate which exfoliated -- 60% or less 3 point: -- the rate which exfoliated -- 70% or less 2 point: -- the rate which exfoliated -- 80% or less 1 point: -- the rate which exfoliated -- 90% or less 0 point: -- the rate which exfoliated -- 90% -- large b corrosion resistance (salt spray test)

JIS Based on Z2371, ten-point full marks estimated extent of the white rust 240 hours after spraying time amount. Evaluation evaluated after 116 hours about the flat-surface section and the 4mm phi 180 degree bending section. Moreover, the valuation basis was made into the following.

Ten points : Nine abnormalities-less points : Eight points 10% or less : White rust generating area white rust generating area -- 20% or less 7 point: -- white rust generating area -- 30% or less 6 point: -- white rust generating area -- 40% or less 5 point: -- white rust generating area -- 50% or less 4 point: -- white rust generating area -- 60% or less 3 point: -- white rust generating area -- 70% or less 2 point: -- white rust generating area -- 80% or less 1 point: -- white rust generating area 80% it exceeds -- it is -- it is -- two rust generating c spot welding nature steel plates were piled up, 100 RBI alternating-current-resistance welding of continuation was performed at intervals of 3 seconds by diameter of electrode tip 4.5mmphi, welding-pressure 200 kg-f, the 10 cycle resistance welding time, and the 10 cycle holding time, and weldability was judged visually.

[0048] The valuation basis was made into the following.

O : the spark which it is stabilized and has not been microscopic energized according to poor

**:energization which can be welded is a generating x:energization impossible example 1 - 14 example 1 zinc nickel alloy plating steel plate (11% of nickel content). It is NaNO_3 in amount of plating 20 g/m², and 1.6 micrometers of averages of roughness height. They are current density 20 A/dm² and 100 C/dm² in the water solution of pH1.2 of 0.35 mol/L and phosphoric acid 1.0 mol/L. Anode plate electrolysis is carried out and it is a black coat layer 1.2 g/m² It was made to generate. This was rinsed with the stream, and after making it dry by the Ayr blow, the black appearance of the L value 15 was

acquired. It could be burned so that it might become 150 degrees C of board temperature at a 400-degree C hot blast circulation baking furnace, after applying rust-proofing coating which does not contain chromium on it so that it may become 1 micrometer of desiccation coats, and it cooled to the room temperature with air cooling after that.

[0049] As a rust-proofing coating agent which does not contain chromium The sum total resin solid content 100 weight section of the olefine resin (trade name: high-tech S-7024) by Toho Chemical Co., Ltd. 50 weight section and the urethane resin (trade name: PONTAITA HUX-320) by Asahi electrification company 50 weight section is received as solid content. Thiourea is made into solid content as a thiocarbonyl group content compound. The 2.5 weight sections, The silica (trade name: Snow tex-N) by the Nissan chemistry company is made into solid content as a particle silica. 20 weight sections, It is ammonium phosphate PO₄ It carries out. The 1.0 weight section, the carbon black 15 weight section, As a delustering agent, as 7 weight sections and a silane compound, the acrylic resin bead of 3-micrometer particle size is thinned to pure water so that it may become 1 weight section about gamma-glycidoxy propyltriethoxysilane "KBE-403" (Shin-etsu chemistry company). What adjusted so that total-solids concentration might become 20%, and adjusted pH to 8.0 was used.

[0050] The engine performance which was excellent in all was shown.

Although the property in which the engine performance was excellent although example 2 example 2 was an example of this invention excluding the flattening from the component of the rust-proofing coating agent which does not contain the above-mentioned chromium was shown, gloss (G value) went up.

[0051] The example 1 of example of comparison 1 comparison sets the spreading mold clo mate of a reduction chromic acid to Cr 35% after black coat formation of an example 1, and is 30 mg/m². It is the example of a comparison which applied and similarly applied 1 micrometer of things which do not contain the acid compound and thiocarbonyl group content compound which do not get among the rust-proofing coating agent of an example 1 after desiccation at 80 degrees C of board temperature.

[0052] Although corrosion resistance was excellent, coat adhesion was inferior a little. Moreover, when this example of a comparison was boiled by ebullition underwater for 30 minutes, Cr is 12 mg/m² from a steel plate front face. It was eluted. Thus, when the clo mate was used, it became clear that harmful 6 ** Cr was eluted depending on an operating environment.

The example 2 of a comparison - the example 2 of 3 comparisons removed thiourea from the rust-proofing coating agent which does not contain the chromium of an example 1, and although the example 3 of a comparison was an example of a comparison which does not contain ammonium phosphate further, either, the adhesion of a coat and corrosion resistance were falling as compared with the example of this invention.

[0053] Three to example 31 examples 3-31 are zinc nickel alloy plating steel plates (11% of nickel content). They are ZnSO₄ and 7H₂O in amount of plating 20 g/m², and 1.2 micrometers of averages of roughness height. 130 g/L, NiSO₄ and 6H₂O 150 g/L, NaNO₃ At 40 degrees C, after adjusting the water solution of 2 g/L to pH2.0 Current density 40 A/dm², Amount of energization 30 C/dm² It is a black coat 2.2 g/m² It was made to deposit and the steel plate of the L value 18 was obtained. It is the rust-proofing coating agent which does not contain the chromium of a configuration as well as an example 1 on it Thickness 1.2 g/m² It was made to form.

[0054] However, it is this invention example to which the addition of the drugs of the particle silica in a rust-proofing coating agent and phosphoric acid compound drugs was changed. In addition, the acid compound drugs which do not get among Table 1 express below.

Notation A Phosphoric acid 1 hydrogen ammonium notation B Phosphoric acid 2 hydrogen ammonium notation C Phosphoric acid notation D Sodium phosphate + phosphoric acid 1 hydrogen ammonium = 1:1 notations E PIRO ammonium phosphate and the silica drugs in Table 1 are expressed below.

Notation A Snow tex [by the Nissan chemistry company]-N notation B Snow tex [by the Nissan chemistry company]-NS notation C Snow tex [by the Nissan chemistry company]-C notation D Snow tex [by the Nissan chemistry company]-NXS notation E The Asahi electrification company make ATERAITO AT-20N notation F The Asahi electrification company make It was the inclination for the adhesion of a coat to fall a little, so that ATERAITO AT-20A phosphoric acid compound concentration

was high. Moreover, there was an inclination for the adhesion of a coat to fall, so that silica concentration is high, and for G value to also fall. Although any component had contributed to corrosion resistance and furthermore improved by addition, when the addition increased, the solubility of a coat was raised on the contrary and the inclination to fall corrosion resistance was also able to be observed. [0055] the example 4 of a comparison - the example 4 of 10 comparisons -- phosphoric acid -- 30 weight sections -- ** -- it was higher than this invention example, and although a silica is not included, the corrosion resistance of the adhesion of a coat was also low. The examples 5 and 6 of a comparison have the expensive acid which is not piled from this invention example, and although a silica is included, especially a silica is higher than this invention example. As for the example 5 of a comparison, all engine performance has deteriorated. Moreover, although these coating agents of two examples all produced the gelation phenomenon by neglect for one month, such a phenomenon was not accepted for others.

[0056] Although a silica and the phosphoric acid compound of the range of an implication and a silica are [the example 7 of a comparison] more expensive than this invention example, the adhesion of a coat is falling. Corrosion resistance was very the thing of subordination although the example 8 of a comparison was an example of a comparison in which a silica or phosphoric acid compound is not contained, either. Corrosion resistance was subordination, although [both] it was the example of a comparison in which it is the concentration below the range of the example of this invention, and a silica is not contained although the example 9 of a comparison contains a phosphoric acid compound and was the example of a comparison in which the acid compound which is not hung by the concentration below the range of this invention example is not contained although the example 10 of a comparison contains a silica.

[0057] It could be burned so that it might become 150 degrees C of board temperature at a 400-degree C hot blast circulation baking furnace, after applying so that it may become 1 micrometer of desiccation coats, and water cooling of the rust-proofing coating which does not contain chromium on the steel plate front face which obtained the black coat by the same technique as an example 32 - 45 this invention examples 3 was carried out after that, and it dried by the Ayr blow.

[0058] As a rust-proofing coating agent which does not contain chromium The sum total resin solid content 100 weight section of the olefine resin (trade name: high-tech S-7024) by Toho Chemical Co., Ltd. 50 weight section and the urethane resin (trade name: PONTAITA HUX-320) by Asahi electrification company 50 weight section is received as solid content. Various thiocarbonyl group content compounds are changed and the silica (trade name: Snow tex-N) by the Nissan chemistry company is made into solid content as a particle silica. 25 weight sections, It is phosphoric acid 2 hydrogen ammonium PO₄ What carried out, thinned the 1.5 weight section and carbon black to pure water so that it might become 7 weight sections, adjusted so that total-solids concentration might become 20%, and adjusted pH to 7.5 was used.

[0059] Moreover, the thiocarbonyl group content compound in Table 2 expresses below.
notation A Thiourea notation B 1 and 3 diethyl-2-thiourea notation C 1 and 3 diphenyl-2-thiourea notation D Dibutylthiourea notation E Tetramethylthiurammonosulfide notation F Tetramethylthiuramdisulfide notation G Thioacetamide notation H a thio acetaldehyde -- the performance-evaluation result of these is shown in Table 2.

[0060] Although it was the example of a comparison in which, as for the example 11 of a comparison, thiocarbonyl group content compound concentration does not include the example of a comparison below the range of this invention example, and the example 12 of a comparison does not include a thiocarbonyl group content compound to 11 to example of comparison 12 examples 32-45, corrosion resistance was inferior in all.

After applying rust-proofing coating which does not contain chromium on the steel plate front face which obtained the black coat by the same technique as an example 46 - 60 this invention examples 3 so that it may become 0.7 micrometers of desiccation coats, it could be burned so that it might become 120 degrees C of board temperature at a 400-degree C hot blast circulation baking furnace, and cooled to the room temperature by the Ayr blow.

[0061] As a rust-proofing coating agent which does not contain chromium The sum total resin solid content 100 weight section of the olefine resin (trade name: high-tech S-7024) by Toho Chemical Co., Ltd. 50 weight section and the urethane resin (trade name: PONTAITA HUX-320) by Asahi electrification company 50 weight section is received as solid content. Various banazin san compounds were changed and what adjusted the particle silica, the phosphoric acid compound, and the thiocarbonyl group content compound according to the notation of Tables 1-2 as shown in Table 3, thinned them to pure water, adjusted them further so that total-solids concentration might become 25%, and adjusted pH to 6.8 was used.

[0062] Moreover, the banazin san compound in Table 3 expresses below.

Notation A Banazin san ammonium notation B Banazin san notation C Banazin san strontium notation D Lynn banazin san ammonium notation E Although it was the example of a comparison in which, as for the example 13 of a banazin san potassium comparison - the example 13 of 14 comparisons, thiocarbonyl group content compound concentration does not include the example of a comparison below the range of the example of this invention, and the example 14 of a comparison does not include a thiocarbonyl group content compound, corrosion resistance was inferior in all.

[0063] As a class of 61 to example 83 steel plate notation A of 0.8mm of board thickness Hot-dip-zinc-coated-carbon-steel-sheet (aluminum in bath: 0.22%) plating coating weight 140 g/m² notation B 5% aluminum-zinc alloy hot-dip zinc-coated carbon steel sheet Plating coating weight 80 g/m² notation C 5% aluminum-zinc alloy hot-dip zinc-coated carbon steel sheet plating coating weight 60 g/m² notation D Vacuum evaporationno galvanized steel sheet plating coating weight 10 g/m² notation E 11% nickel-zinc alloy plating steel plate of electrical and electric equipment Plating coating weight 20 g/m² notation F Electrolytic zinc-coated carbon steel sheet Plating coating weight 20 g/m² notation G -10% iron alloy galvanized steel sheet of alloying melting zinc Plating coating weight 45 g/m² As a rust-proofing coating agent which uses, obtains a black coat using the same technique as this invention example 3, and does not contain chromium on it As resin notation A The olefine resin by Toho Chemical Co., Ltd. (Trade name: High-tech S-7024) Mixed resin notation B of 50 weight sections and the urethane resin (trade name: PONTAITA HUX-320) by Asahi electrification company 50 weight section The olefine resin (trade name: high-tech S-7024) by Toho Chemical Co., Ltd. 100 weight section notation C Acrylic resin (trade name: AP-1058(12)) by Toagosei 100 weight section notation D Epoxy resin (trade name: polysol 8500) by Showa High Polymer Co., Ltd. 100 weight section notation E As opposed to the polyester resin (trade name: PESUREJIN A-124G) by Takamatsu fats-and-oils company 100 weight section Thiourea is made into solid content as a thiocarbonyl group content compound. The 2.5 weight sections, The silica (trade name: Snow tex-N) by the Nissan chemistry company is made into solid content as a particle silica. 15 weight sections, It is ammonium phosphate PO₄ It carries out. The acrylic resin bead of 4-micrometer particle size to 5 weight sections and a pan as 10 weight sections and a delustering agent for the 1.0 weight section and carbon black as a silane compound Compound A which can be expressed with the following notation: gamma-glycidoxy propyltriethoxysilane "KBE-403" (the Shin-etsu chemistry company make)

B: Gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane "KBM-403" (the Shin-etsu chemistry company make)

C: Vinyltrimetoxysilane "KBM-1003" (the Shin-etsu chemistry company make)

D: N-beta(aminoethyl) gamma-aminopropyl triethoxysilane "KBE-603" (the Shin-etsu chemistry company make)

E: gamma-mercapto propyltrimethoxysilane "KBM-803" (the Shin-etsu chemistry company make)

What thinned to pure water so that it might become the weight section shown in Table 4, adjusted so that total-solids concentration might become 20%, and adjusted pH to 8.0 was used.

[0064] Although it was the inclination to be easy to come out of white rust or rust, and for corrosion resistance to be inferior when what used example 15 of comparison - -10% iron alloy galvanized steel sheet of 16 alloying melting zinc for the substrate had low coat coating weight, other plating material showed the good property. Moreover, the example 16 of a comparison in which the coat of the example 15 of a comparison below the range of the example of this invention or the example of this invention does not have coat coating weight was a little inferior in corrosion resistance.

[0065] As a rust-proofing coating agent which does not contain chromium, on the steel plate front face which obtained the black coat by the same technique as 84 to example 95 example 3 The sum total resin solid content 100 weight section of the olefine resin (trade name: high-tech S-7024) by Toho Chemical Co., Ltd. 50 weight section and the urethane resin (trade name: BONTAITA HUX-320) by Asahi electrification company 50 weight section is received as solid content. Thiourea is made into solid content as a thiocarbonyl group content compound. The 2.5 weight sections, The silica (trade name: Snow tex-N) by the Nissan chemistry company is made into solid content as a particle silica. 20 weight sections, It is phosphoric acid 2 hydrogen ammonium PO₄ It carries out. gamma-glycidoxy propyltriethoxysilane "KBE-403" (the Shin-etsu chemistry company make) as the 1.0 weight section and a silane compound One weight section, It is alike, thin pure water so that it may become, and it adjusts so that total-solids concentration may become 20%. It could be burned so that it might become 150 degrees C of board temperature at a 600-degree C hot-air-drying furnace, after applying, as the rust-proofing coating agent desiccation coat thickness which does not contain chromium using what adjusted pH to 8.0 is shown in Table 5, and air blast quenching was carried out after that, and it dried.

[0066] Furthermore, the upper layer is received as solid content at the olefine resin (trade name: high-tech S-7024) by Toho Chemical Co., Ltd. 100 weight section. The silica (trade name: Snow tex-N) by the Nissan chemistry company is made into solid content. 15 weight sections, Thiourea is made into solid content as a thiocarbonyl group content compound. The 2.5 weight sections, It is phosphoric acid 2 hydrogen ammonium PO₄ It carries out. The 1.0 weight section and carbon black Ten weight sections, The plastic paint which carried out the acrylic resin bead with a particle size of 3 micrometers as a delustering agent, and carried out 5 weight sections addition of the polyethylene wax with a particle size of 3 micrometers as 3 weight sections and lubricant is diluted so that total-solids concentration may become 25%. It was shown in Table 5 as an organic resin layer, desiccation coat coating weight spreading was carried out, it could be burned so that it might become 120 degrees C of board temperature at a 400-degree C hot-air-drying furnace, and water cooling was carried out after that, and it was made to dry by the Ayr blow.

[0067] Each example had good corrosion resistance. Moreover, when synthetic thickness became [the inclination for spot welding nature to fall if synthetic thickness becomes thick] thin conversely, the inclination for corrosion resistance to fall was also accepted.

[0068]

[Table 1]

表 1

例	りん酸化合物		シリカ		性 能				L 値	G 値
	薬剤名	添加量 (重量部)	薬剤名	添加量 (重量部)	皮膜 密着	耐食性				
						平面部	曲げ加工部			
実施例 1	B	1	A	20	10	10	10	11	12	
2	B	1	A	20	10	10	10	10	20	
3	A	10	無し	—	10	10	10	11	12	
4	A	20	無し	—	9	10	10	11	12	
5	A	10	無し	—	10	10	10	11	12	
6	A	0. 1	無し	—	10	4	4	11	12	
7	A	1	無し	—	10	5	5	11	12	
8	B	10	無し	—	9	10	10	11	12	
9	B	20	無し	—	9	10	10	11	12	
10	無し	—	A	100	9	10	10	12	12	
11	無し	—	B	30	10	10	10	11	12	
12	無し	—	C	10	10	9	9	11	12	
13	無し	—	D	30	10	10	10	11	12	
14	無し	—	D	40	10	10	10	11	12	
15	無し	—	D	80	10	10	10	11	12	
16	A	0. 5	A	100	9	10	10	11	10	
17	A	0. 1	A	500	4	8	9	14	9	
18	A	2	A	50	10	10	10	11	11	
19	A	3	A	5	10	7	6	11	12	
20	A	10	B	1	10	6	5	11	12	
21	A	1	B	30	10	10	10	11	12	
22	B	1	C	30	10	10	10	11	12	
23	A	1	C	20	10	10	10	11	12	
24	C	0. 5	D	30	10	10	10	11	12	
25	D	2	E	10	10	10	10	11	12	
26	D	1	A	20	10	9	9	11	12	
27	A	1	D	20	10	10	10	11	12	
28	E	0. 5	E	20	10	9	8	11	12	
29	E	1	A	20	10	9	9	11	12	
30	A	0. 5	E	20	10	9	8	11	12	
31	A	0. 01	F	300	4	8	7	14	11	
比較例 1	—	—	A	20	6	10	10	11	12	
比較例 2	B	1	A	20	3	3	3	11	12	
比較例 3	無し	—	A	20	3	3	3	11	12	
比較例 4	A	30	無し	—	8	4	3	11	13	
比較例 5	A	30	B	700	3	6	5	18	8	
比較例 6	B	25	A	40	10	10	10	11	12	
比較例 7	C	1	A	600	2	5	4	18	10	
比較例 8	無し	—	無し	—	10	3	3	11	15	
比較例 9	A	0. 005	無し	—	10	3	3	11	15	
比較例 10	無し	—	B	0. 5	10	3	3	11	10	

[0069]

[Table 2]

表 2

例	チオカルボニル		性 能				
	薬剤名	添加量 (重量部)	皮膜 密着	耐食性		L 値	G 値
				平面部	曲げ加 工部		
実施例 3 2	A	0. 1	1 0	4	3	1 1	2 0
3 3	A	3	1 0	1 0	1 0	1 1	2 0
3 4	A	1 0	1 0	1 0	1 0	1 1	2 0
3 5	A	5 0	1 0	1 0	1 0	1 1	2 0
3 6	B	3	1 0	1 0	1 0	1 1	2 0
3 7	B	1	1 0	1 0	1 0	1 1	2 0
3 8	B	1 0	1 0	1 0	1 0	1 1	2 0
3 9	C	3	1 0	1 0	1 0	1 1	2 0
4 0	C	1	1 0	1 0	1 0	1 1	2 0
4 1	D	3	1 0	9	9	1 1	2 0
4 2	E	2	1 0	1 0	1 0	1 1	2 0
4 3	F	1 0	1 0	1 0	1 0	1 1	2 0
4 4	G	3	1 0	1 0	1 0	1 1	2 0
4 5	H	1 0	1 0	1 0	1 0	1 1	2 0
比較例 1 1	B	0. 0 5	1 0	3	3	1 1	2 0
比較例 1 2	無し	—	1 0	3	3	1 1	2 0

[0070]

[Table 3]

表 3

例	バナジウム酸		チオカルボニル		りん酸化合物		シリカ		性 能				
	薬剤名	添加量 (重量部)	薬剤名	添加量 (重量部)	薬剤名	添加量 (重量部)	薬剤名	添加量 (重量部)	皮膚 密着	耐食性		L 値	G 値
										平面部	曲げ加 工部		
実施例 46	A	0.1	無し	—	無し	—	無し	—	10	4	3	16	18
47	A	10	無し	—	無し	—	無し	—	10	10	10	16	18
48	A	20	無し	—	無し	—	無し	—	8	10	10	16	18
49	A	2	無し	—	無し	—	無し	—	10	10	10	16	18
50	A	2	無し	—	A	1	無し	30	10	10	10	16	18
51	A	2	無し	—	無し	—	A	30	10	10	10	16	18
52	A	2	A	2	A	1	A	30	10	10	10	16	18
53	A	2	A	2	B	1	A	20	10	10	10	16	18
54	B	0.1	A	12	C	2	A	30	10	10	10	16	18
55	B	2	A	2	C	1	A	30	10	10	10	16	18
56	C	2	A	2	A	1	A	30	10	9	9	16	18
57	D	2	B	2	A	2	D	30	10	10	10	16	18
58	E	2	A	2	A	1	A	30	10	10	10	16	18
59	A	2	D	2	A	1	A	40	10	10	10	16	18
60	A	5	E	2	B	1	G	30	10	10	10	16	18
比較例 13	A	0.05	無し	—	無し	—	A	30	10	3	3	16	18
比較例 14	A	0.05	無し	—	無し	—	無し	—	10	2	2	16	18

[0071]

[Table 4]

表 4

例	鋼板 種類	樹脂種類 樹脂記号	シラン化合物		皮 膜 付着量 (μm)	性 能			L 値	G 値	スポット 溶接性
			種類	添加量 (重量部)		皮膜 密着	耐食性 平面部	耐食性 曲げ加工部			
実施例 61	A	A	C	3	0.1	10	1	2	15	18	○
82	A	B	D	2	0.5	10	7	8	13	12	○
83	B	A	A	1	1.2	10	10	10	11	12	○
64	B	B			3	10	10	10	11	15	×
65	C	A	B	5	1.1	10	10	10	11	12	×
66	C	B			1.8	9	10	10	11	12	△
67	D	A	A	1	3	10	10	10	11	15	×
68	E	A	A	0.01	1.2	10	10	10	11	12	○
69	E	A	A	0.5	1.2	10	10	10	11	12	○
70	E	A	A	1	1.2	10	10	10	11	12	○
71	E	A	B	2	1.2	10	10	10	11	12	○
72	E	B	C	3	0.8	10	10	10	11	12	○
73	E	B	A	20	1.2	10	10	10	11	12	○
74	E	B	D	3	0.6	10	10	10	11	12	○
75	E	C	E	5	1.2	10	10	10	11	12	○
76	E	A			1.8	10	10	10	11	12	△
77	E	B			0.5	10	10	10	13	12	○
78	F	A	E	10	2	10	10	8	11	13	△
79	F	B	A	1	1.2	10	8	8	11	12	○
80	G	A	B	1	1	10	10	10	11	12	○
81	G	A			1.8	10	9	8	11	13	△
82	G	B	A	1	0.9	10	7	7	11	12	○
83	G	B			2.5	10	10	10	11	14	×
比較例 15	F	A			0.05	10	1	1	15	20	○
比較例 16	F	無し			0	-	1	1	15	20	○

[0072]

[Table 5]

表 5

例	非クロム 防錆皮膜	有機樹脂 皮膜	性 能					スポ ット 溶接
	皮 膜 付着量 (μm)	皮 膜 付着量 (μm)	皮膜 密着	耐食性 平面部	耐食性 曲げ加 工部	L 値	G 値	
実施例 84	0.1	0.4	10	3	4	13	13	○
85	0.3	0.8	10	8	6	11	12	○
86	0.5	0.5	10	9	8	12	12	○
87	0.5	1.5	10	10	10	11	12	○
88	3	0.5	10	10	10	12	18	×
89	1.1	1.5	10	10	10	11	12	×
90	1.8	0.1	10	10	10	15	18	△
91	2	1	10	10	10	11	12	×
92	0.1	1	10	9	9	11	12	○
93	1.4	1	10	10	10	11	12	△
94	0.8	0.8	10	10	10	11	12	○
95	1.3	0.4	10	10	10	13	14	○

[0073]

[Effect of the Invention] According to this invention, the non-chromium mold black zinc system plating steel plate excellent in corrosion resistance which can be welded is offered.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-290783

(P2000-290783A)

(43)公開日 平成12年10月17日(2000.10.17)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テームト(参考)
C 2 3 C	22/40	C 2 3 C	22/40
	22/17		22/17
	28/00		28/00
// B 0 5 D	7/14	B 0 5 D	7/14
			C
			A

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願2000-22936(P2000-22936)
(22)出願日 平成12年1月31日(2000.1.31)
(31)優先権主張番号 特願平11-24179
(32)優先日 平成11年2月1日(1999.2.1)
(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000006655
新日本製鐵株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(71)出願人 000230054
日本ペイント株式会社
大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
(72)発明者 宮内 優二郎
千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式
会社君津製鐵所内
(74)代理人 100077517
弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

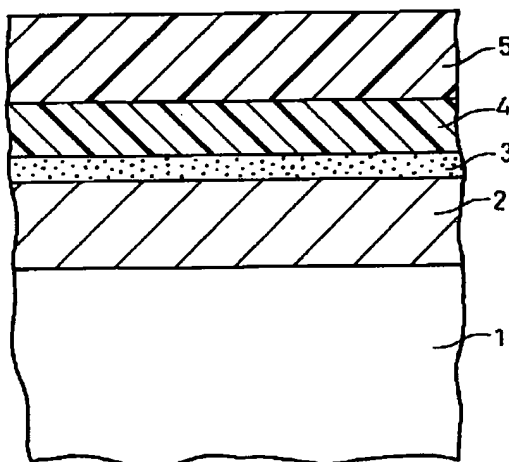
(54)【発明の名称】 溶接可能な非クロム型黒色処理亜鉛系めっき鋼板

(57)【要約】

【課題】 クロメート処理に代わる耐食性処理を施した、溶接可能な非クロム型黒色処理亜鉛系めっき鋼板を提供すること。

【解決手段】 亜鉛系めっき鋼板を下地とし、亜鉛系めっき鋼板の表面に、ニッケルおよび亜鉛の金属とニッケルおよび亜鉛の酸化物および任意に水酸化物を含む金属／酸化物複合黒色皮膜を形成し、さらにその上に、樹脂と少なくともチオカルボニル基含有化合物およびバナジウム酸化合物のうちいずれかとを含み任意にりん酸化合物および微粒シリカのうち少なくとも1種を含む非クロム型防錆皮膜層を形成し、必要によりさらにその上層として、任意に黒色顔料及び／又は防錆顔料を含む有機樹脂層を有する、溶接可能な非クロム型黒色処理亜鉛系めっき鋼板。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛系めっき鋼板を下地とし、

亜鉛系めっき鋼板の表面に、ニッケルおよび亜鉛の金属とニッケルおよび亜鉛の酸化物および任意に水酸化物を含む金属/酸化物複合黒色皮膜を形成し、

その上に、樹脂と少なくともチオカルボニル基含有化合物およびバナジウム酸化合物のいずれかを含みかつ任意にりん酸化合物および微粒シリカのうち少なくとも1種を含む皮膜層からなる非クロム型防錆皮膜層を有することを特徴とする溶接可能な非クロム型黒色処理亜鉛系め

10 っき鋼板。
【請求項2】 前記非クロム型防錆皮膜層が、(1)樹脂30～500重量部と少なくともチオカルボニル基含有化合物0.2～50重量部を含みかつ任意にりん酸化合物0.1～5重量部(PO₄として)および微粒シリカ10～500重量部のうち少なくとも1種を含む皮膜層、または(2)樹脂50～100重量部と少なくともバナジウム酸化合物0.1～10重量部を含みかつ任意にチオカルボニル基含有化合物0.2～50重量部、りん酸化合物0.1～5重量部(PO₄として)および微粒シリカ10～500重量部のうち少なくとも1種をさら

20 かに含有する皮膜層である請求項1記載の溶接可能な非クロム型黒色処理亜鉛系めっき鋼板。
【請求項3】 非クロム型防錆皮膜層の上層にさらに有機樹脂層を有することを特徴とする請求項1または2記載の溶接可能な非クロム型黒色処理亜鉛系めっき鋼板。

【請求項4】 非クロム型防錆皮膜層及び/または有機樹脂層の少なくとも一方以上に黒色顔料を含有することを特徴とする請求項1、2または3に記載の溶接可能な非クロム型黒色処理亜鉛系めっき鋼板。

30 【請求項5】 前記有機樹脂層に非クロム型防錆剤を含有することを特徴とする請求項3または4記載の溶接可能な非クロム型黒色処理亜鉛系めっき鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は溶接可能な非クロム型黒色処理亜鉛系めっき鋼板に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真式コピー機などの光学機械では、内側に光学的光を反射しない黒色鋼板が必要である。鋼板に黒色塗料を塗装すればよいが、塗膜が約20μmの厚さになるため、このような黒色塗装した鋼板では溶接性がない。溶接後に黒色塗装すると、コストが増加する。

【0003】そこで、溶接可能な黒色鋼板が求められている。このような溶接可能な黒色鋼板として、亜鉛ニッケル合金めっき鋼板の表面を陽極酸化して一部を酸化物に変換することで、亜鉛合金めっき鋼板の表面を黒色にすることが開示されている(特開昭58-151491号及び特開昭62-77482号公報)。この黒色亜鉛

系めっき鋼板は、金属/酸化物複合黒色皮膜層の上にさらにクロメート処理を施した後、さらに有機樹脂膜を1μm程度の厚さで形成してプレス加工性を付与して使用されている。この有機樹脂層には黒色顔料を含有させることができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このような表面処理黒色鋼板において、耐食性付与にはクロメート系の防錆処理が行われている。クロメート処理は、水溶性の6価のクロムで処理すると、3価クロムの難溶性皮膜を形成してバリや効果を有するとともに、皮膜に傷が発生すると6価クロムが溶出してバリやを補修する性質があり、従って、耐食性に優れている特徴を有するので、特に亜鉛系めっき鋼板の防錆用途では今日まで耐食性付与皮膜としては専らクロメート処理が行われている。

【0005】しかしながら、クロメート処理といえども必ずしも十分な耐食性を有していないのみならず、最近では非クロム防錆処理に対する要望が高まっている。そこで、本発明では、このような要望に答え、溶接可能で、非クロム型の耐食性に優れた黒色亜鉛系めっき鋼板を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を、亜鉛系めっき鋼板を下地とし、亜鉛系めっき鋼板の表面に、ニッケルおよび亜鉛の金属とニッケルおよび亜鉛の酸化物および任意に水酸化物を含む金属/酸化物複合黒色皮膜を形成し、その上に樹脂と少なくともチオカルボニル基含有化合物およびバナジウム酸化合物のいずれかを含みかつ任意にりん酸化合物および微粒シリカのうち少なくとも1種を含む皮膜層からなる非クロム型防錆皮膜層を有し、必要によりさらにその上層として、有機樹脂層を有することを特徴とする溶接可能な非クロム型黒色処理亜鉛系めっき鋼板を提供することにより、達成する。

【0007】上記非クロム型防錆皮膜層が、(1)樹脂30～500重量部と少なくともチオカルボニル基含有化合物0.2～50重量部を含みかつ任意にりん酸化合物0.1～5重量部(PO₄として)および微粒シリカ10～500重量部のうち少なくとも1種を含む皮膜層、または(2)樹脂50～100重量部と少なくともバナジウム酸化合物0.1～10重量部を含みかつ任意にチオカルボニル基含有化合物0.2～50重量部、りん酸化合物0.1～5重量部(PO₄として)および微粒シリカ10～500重量部のうち少なくとも1種をさらに含有する皮膜層であることが好ましい。

【0008】非クロム型防錆皮膜層及び/または有機樹脂層の少なくとも一方以上に黒色顔料を含有すること、あるいは前記有機樹脂層に非クロム型防錆剤を含有することができる。この溶接可能な非クロム型黒色処理亜鉛系めっき鋼板は、従来のクロメート処理した黒色処理亜

鉛系めっき鋼板に劣らない耐食性を有し、かつクロムを用いない、あるいはクロムの量を減らすことができる利点を有する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の亜鉛系めっき鋼板は、亜鉛めっき鋼板または亜鉛合金めっき鋼板、特に亜鉛ニッケル合金系めっき鋼板を下地として用いる。この亜鉛系めっき鋼板は、湯洗、アルカリ脱脂などの通常の処理を行うことができる。

【0010】本発明の亜鉛系めっき鋼板は、最初に、亜鉛系めっきの表面を黒色化処理する。亜鉛系めっき表面に形成する黒色皮膜は、少なくとも亜鉛とニッケルを含む金属とこれらの金属の酸化物とを含み、さらにこれらの金属の水酸化物が含まれてもよい。このような金属/酸化物複合皮膜を亜鉛系めっき表面に形成することにより、亜鉛系めっき鋼板の表面を黒色化することができる。

【0011】金属/酸化物複合皮膜中の酸化物あるいは水酸化物の量は皮膜を黒色化するために必要な量であればよく、特に限定されない。この黒色化処理は、特公平3-52557号公報に開示されているような陽極酸化のほか、硝酸系の薬剤を塗布して表面を黒色化する方法、さらには、酸化性の酸、例えば、硫酸とリン酸の混液をスプレーして亜鉛系めっき表面を酸化させる方法、あるいは、陰極電解法で亜鉛系めっき表面に黒色皮膜を限界析出させる方法などによってもよい。

【0012】亜鉛系めっき鋼板の表面に、このような黒色皮膜を形成する具体的な方法としては、陽極酸化による手段として、Zn-Ni合金めっき鋼板に0.3~3mol/Lの硝酸塩を含み、且つ正りん酸/硝酸塩の比がモル比で1.5超~5.0の正りん酸を含む0.9~1.5の酸性水溶液で20A/dm²、100C/dm²で陽極酸化処理することで得られ(特公平3-52557号)、また陽極電解による手段としては、12~67g/LのZn²⁺、硝酸塩換算でNi²⁺と2g/LのNO₃⁻、0.5g/Lのチオ硫酸を含む酸性水溶液中で1~50A/dm²、5~100C/dm²で陰極電解することで得られる(特公平3-69993号)。

【0013】また、本発明の非クロム型黒色処理亜鉛系めっき鋼板における黒色金属/酸化物複合皮膜の被覆量は、0.1g/m²~5g/m²の範囲内が好適である。0.1g/m²より薄いとは十分な黒色化の効果が得られず、また5g/m²を越えると皮膜が剥離するおそれがある。本発明の非クロム型黒色処理亜鉛系めっき鋼板は、黒色金属/酸化物複合皮膜の上に、樹脂をベースとしてチオカルボニル基含有化合物またはバナジウム酸化合物を含む非クロム型防錆皮膜層を有する。

【0014】非クロム型防錆皮膜層は樹脂をベースとした皮膜層である。ここで、樹脂としては、水性樹脂として使用できるものであればよく、水溶性樹脂のほか、本

来水不溶性でありながらエマルジョンやサスペンションのように不溶性樹脂が水中に微分散された状態になり得るもの(水分散性樹脂)を含めていう。このような水性樹脂として使用できる樹脂としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、アルキド系樹脂、フェノール系樹脂、その他の加熱硬化型の樹脂などを例示でき、架橋可能な樹脂であることがより好ましい。特に好ましい樹脂は、ポリオレフィン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、および両者の混合樹脂である。これらの水性樹脂の2種類以上を混合して使用してもよい。

【0015】チオカルボニル基含有化合物は、硫化物であって、金属表面に吸着し易く、また酸化力も優れているので、金属表面を不動態化して、防錆効果を奏する。特に、チオカルボニル基含有化合物におけるチオール基のイオンは、亜鉛系めっき表面の活性なサイトに吸着されて防錆効果を発揮すると考えられる。また、チオカルボニル基含有化合物は、樹脂皮膜の架橋促進剤として作用し、樹脂皮膜のミクロポアを少なくして、水や塩素イオンなどの有害イオンを効率よく遮断する効果も有し、これも防錆効果に寄与すると考えられる。

【0016】本発明においてチオカルボニル基含有化合物とは、チオカルボニル基(式1)

【0017】

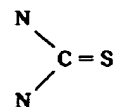
【化1】



【0018】を有する化合物をいう。代表的には、

【0019】

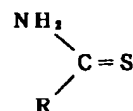
【化2】



【0020】で表されるチオ尿素およびその誘導体、例えば、メチルチオ尿素、ジメチルチオ尿素、エチルチオ尿素、ジエチルチオ尿素、ジフェニルチオ尿素、チオベンタール、チオカルバジド、チオカルバゾン類、チオシアムル酸類、チオヒダントイン、2-チオウラミル、3-チオウラゾールなど；

【0021】

【化3】



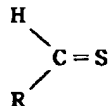
【0022】で表されるチオアミド化合物、例えば、チオホルムアミド、チオアセトアミド、チオプロピオンア

5

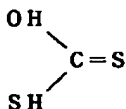
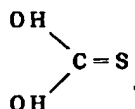
ミド、チオベンズアミド、チオカルボスチリル、チオサ
ッカリンなど；

【0023】

【化4】

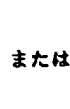


【0024】で表されるチオアルデヒド化合物、例え
ば、チオホルムアルデヒド、チオアセトアルデヒドな
ど；

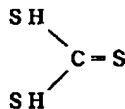


10

*



または



【0028】で表されるチオ炭酸類；その他の式1の構
造を有する化合物、例えば、チオクマゾン、チオクモチ
アゾン、チオニンプルーJ、チオピロン、チオピリン、
チオベンゾフェノンなどが、例示される。チオカルボニ
ル基含有化合物の含有量は、樹脂30～500重量部に
対して、0.2～500重量部がよい。チオカルボニル
基含有化合物の含有量がこれより少ないと、防錆効果の
向上がなく、これより多いと上塗り塗膜の密着性に劣る
ことがあり、また経済的でない。

【0029】バナジウム酸化合物も、クロム酸化合物と
同様の防錆作用を奏することを見出した。バナジウム酸
化合物は、クロム酸化合物と同様に、塗布時に亜鉛系め
っき表面に不動態皮膜を形成して防錆効果を奏する。さ
らに、亜鉛系めっき表面に腐食部位が発生する場合に
も、皮膜中に存在するバナジウム酸イオンが腐食部位に
作用して腐食反応を抑制する効果も有すると考えられ
る。

【0030】非クロム型防錆皮膜層に用いるバナジウム
酸化合物としては、例えば、バナジウム酸アンモニウ
ム、バナジン酸ナトリウム、バナジン酸カリウムなどを
用いることができる。バナジウム酸化合物の量は、樹脂
(固形分)50～100重量部に対して、0.1～10
重量部の範囲内がよい。これより少ないと防錆効果が十
分でなく、これより多くても防錆効果は飽和して不経済
になる。

【0031】この非クロム型防錆皮膜層は、チオカルボ
ニル基含有化合物あるいはバナジウム酸化合物と共に
りん酸化合物を含むことにより、その防錆効果が著しく向
上する。先に述べたように、チオカルボニル基含有化合
物あるいはバナジウム酸化合物は亜鉛系めっき表面の活
性なサイトに吸着されて防錆効果を発揮するが、亜鉛系
めっき表面の不活性な面にりん酸が作用して活性な表面
を形成し、そこにチオカルボニル基含有化合物あるいは
バナジウム酸化合物が吸着されるので、亜鉛系めっき表
面全体に防錆効果が発揮され、防錆効果が向上するもの※50

6

*【0025】

【化5】



【0026】で表されるカルボチオ酸類、例えば、チオ
酢酸、チオ安息香酸、ジチオ酢酸など；

【0027】

【化6】

※と考えられる。また、りん酸化合物も樹脂皮膜の架橋促
進剤として作用し、樹脂皮膜のミクロポアを少なくし
て、水や塩素イオンなどの有害イオンを効率よく遮断す
る効果も有し、これも防錆効果に寄与すると考えられ
る。

【0032】りん酸化合物としては、りん酸イオンを含
めばよいが、例えば、りん酸アンモニウム、りん酸ナト
リウム、りん酸カリウム、各種りん酸エステルなどを使
用することができる。非クロム型防錆皮膜層におけるり
ん酸化合物の量は、樹脂30～500重量部に対して、
りん酸イオンとして0.1～5重量部の範囲内がよい。
りん酸化合物が0.1重量部未満では防錆効果が十分に
発揮されず、一方5重量部を越えるとかえって防錆効果
が低下したり、コーティング溶液の状態では樹脂がゲル化
したりして不具合があることがある。

【0033】また、チオカルボニル基含有化合物ある
いはバナジウム酸化合物を含む非クロム型防錆皮膜層に微
粒シリカを添加すると、更に防錆作用(耐食性)が促進
される。しかも耐食性に加えて、乾燥性、耐擦傷性、塗
膜密着性も改良できる。本発明において微粒シリカと
は、微細な粒径をもつために水中に分散させた場合に安
定に水分散状態を維持でき半永久的に沈降が認められな
いような特性を有するシリカを総称するというものであ
る。上記微粒シリカとしては、ナトリウムなどの不純物
が少なく、弱アルカリ系のものであれば、特に限定され
ない。例えば、「スノーテックスN」(日産化学工業社
製)、「アデライトAT-20N」(旭電化工業社製)
などの市販のシリカゲル、または市販のアエロジル粉末
シリカなどを用いることができる。

【0034】微粒シリカの含有量は、樹脂30～500
重量部に対して、10～500重量部であることが好ま
しい。10重量部未満では添加の効果が少なく、500
重量部以上では耐食性向上の効果が飽和して不経済であ
る。さらに、本発明によれば、チオカルボニル基含有化
合物あるいはバナジウム酸化合物と水分散性シリカが共

存する場合には、りん酸化合物が存在しなくても、十分な防錆効果が得られることも確認されている。ただし、この場合の微粒シリカの含有量は、樹脂30～500重量部に対して、50～500重量部であることが好ましい。

【0035】さらに、本発明の非クロム型防錆皮膜層には、他の成分が含まれていてもよい。例えば、顔料、界面活性剤などを挙げることができる。また、樹脂とシリカ粒子、顔料との親和性を向上させ、更に樹脂と亜鉛または鉄のりん酸化物層との密着性を向上させるためにシリランカップリング剤もしくはその加水分解縮合物又はそれらの両方を配合してもよい。ここでの「シリランカップリング剤の加水分解縮合物」とは、シリランカップリング剤を原料とし、加水分解重合させたシリランカップリング剤のオリゴマーのことをいう。顔料としては、例えば、酸化チタン(TiO_2)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化ジルコニウム(ZrO)、炭化カルシウム(CaCO_3)、硫酸バリウム(BaSO_4)、アルミナ(Al_2O_3)、カオリンクレー、カーボンブラック、酸化鉄(Fe_2O_3 、 Fe_3O_4)などの無機顔料や、有機顔料などの各種着色顔料などを用いることができる。これらのなかでは黒色外観を得られやすいカーボンブラックがより好ましい。さらには、つや消しや、潤滑性等の特性を付与させるために10 μm 以下の粒径である樹脂粒子、粉砕シリカ、ワックス粒子などを添加することも有効である。

【0036】本発明で利用できる上記のシリランカップリング剤としては特に制限はないが、好ましいものとしては、例えば以下のものを挙げることができる：ビニルメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N,N'-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、N-[2-(ビニルベンジルアミノ)エチル]-3-ア

ミノプロピルトリメトキシシラン。

【0037】特に好ましいシリランカップリング剤は、ビニルトリメトキシシラン、ビニルエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N,N'-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミンである。これらシリランカップリング剤は1種類を単独で使用してもよいし、または2種類以上を併用してもよい。

【0038】本発明では、上記シリラン化合物は、固形分として、有機樹脂100重量部に対して、0.01～20重量部であることが好ましい。シリラン化合物の添加量が0.01重量部未満になると添加効果の低下が認められ、耐食性、上塗り塗装密着性向上効果が不足し、20重量部を越えるとコーティング溶液の状態で樹脂がゲル化したりして不具合が生じることがある。

【0039】このような皮膜を形成するには、水中に所定の成分(有機樹脂のもとになる水性樹脂、インヒビター成分、その他の任意成分)を含むコーティング剤組成物を調整し、予め本発明の黒色処理を施した亜鉛めっき鋼板に塗布し、塗膜を加熱・乾燥する。コーティング剤組成物は、任意の濃度で調整して差し支えない。一般には、固形分(水以外の成分)を1～80重量部、水を20～99重量部含有するコーティング剤組成物が、塗布とその後の加熱・乾燥の観点から好ましい。コーティング剤組成物の塗布方法は、特に限定されず、一般に公知の塗布方法、例えばロールコート、エアースプレー、エアレススプレー、浸漬などが採用できる。塗膜の加熱により、硬化性樹脂の場合は樹脂を硬化させ、架橋性樹脂の場合は樹脂を架橋させる。塗膜の加熱・乾燥(焼付け)は、熱風炉、誘導加熱炉、近赤外線炉、直火炉などを用いる公知の方法、又はこれらを組み合わせた方法で行えばよい。あるいは、これらの強制乾燥を用いずに、自然乾燥してもよく、金属材料を予熱しておいてこれにコーティング剤組成物を塗布後自然乾燥してもよい。また、使用する水性樹脂の種類によっては、紫外線や電子線などのエネルギー線により硬化させることもできる。加熱温度としては、50～250℃がよい。50℃未満では水分の蒸発速度が遅く十分な成膜性が得られないので、防錆力が不足する。一方250℃を超えると、有機樹脂の熱分解などが生じるので、防錆性、耐水性が低下し、また外観も黄変する問題がある。70～200℃がより好ましい。熱風乾燥では1秒～5分間の乾燥時間が好ましい。また、加熱・乾燥後の冷却は水冷、空冷、自然冷却等の公知の方法、又はこれらを組み合わせた方法で行えばよい。

【0040】非クロム型防錆皮膜層の膜厚(乾燥)は、

0.1~3 μ mが好適である。0.1 μ m未満では、防錆力が不足する。一方膜厚が厚すぎると、溶接性が阻害される一方、非クロム型防錆皮膜層としては不経済であり、塗装にも不都合である。そこで、膜厚の上限としては3.0 μ mがよい。非クロム型防錆皮膜層の塗布方法は、特に限定されず、一般に使用されるロールコート、エアースプレー、エアースプレー、浸漬などが採用できる。

【0041】本発明の非クロム型黒色亜鉛系めっき鋼板は、上記の非クロム型防錆皮膜層の上に、必要によりさらに有機樹脂層を上層として有する。この有機樹脂層は、主としてプレス加工性を付与するものであるが、そのほか潤滑性、耐指紋性、耐擦傷性などを目的とする層としてもよい。有機樹脂として用いることができる水系樹脂としては、ポリアクリル系、ポリオレフィン系、ポリウレタン系、ポリエポキシ系、ポリエステル系、ポリブチラール系、ポリアミド系、ポリアミノ系およびこれらの共重合体や混合物を挙げることができる。

【0042】溶剤系、粉体系の皮膜を形成する樹脂も同様のものであることができる。この上層の有機樹脂層は、特に、黒色顔料を含むことが、光学的表面反射をよりよく防止するために好ましい。有機樹脂層はさらに防錆顔料を含むと、非クロム型防錆皮膜層との相乗効果で耐食性が顕著に向上する。

【0043】この上層皮膜の防錆顔料は、非クロムに限定されるわけではないが、本発明の非クロム型防錆皮膜層が非クロムなので、非クロム防錆顔料であることが好ましい。上層皮膜に含有される防錆顔料は、本発明では固形防錆剤の意味であり、着色剤の意味ではない。例えば、①りん酸亜鉛、りん酸鉄、りん酸アルミニウムなどのりん酸亜鉛系、②モリブデン酸カルシウム、モリブデン酸アルミニウム、モリブデン酸バリウムなどのモリブデン酸系、③酸化バナジウムなどのバナジウム系、④水分散シリカ、ヒュームシリカなどの微粒シリカ、⑤その他として微粒酸化チタン、亜磷酸塩など、を挙げることができる。

【0044】特に、一次平均粒子径が100nm以下の微粒シリカが好適である。また、黒色金属/酸化物複合皮膜層表面に形成した非クロム型防錆皮膜層に用いた防錆剤も、防錆顔料あるいは追加の防錆剤として用いることができる。上層皮膜に、潤滑性、耐指紋性、耐擦傷性、成形加工性などの特性を付与するために、必要に応じて、皮膜に工夫をし、またワックス、つや消し剤などの添加剤を添加することができる。

【0045】上層皮膜の形成は、下地処理と同様に行うことができるが、加熱温度は皮膜に応じて適当に選択する。

【0046】

【実施例】以下の実施例では、図1に示した非クロム型黒色亜鉛系めっき鋼板を作製した。図1において、1は

鋼板、2は亜鉛系めっき層、3は黒色金属酸化物複合皮膜層、4は非クロム型防錆処理皮膜層、5は有機樹脂層を表している。

【0047】〔評価方法〕

1) 黒色外観

L値：明度(JIS Z8370) 黒色としては $L \leq 20$ が必要。好ましくは ≤ 15 。

G値：60度-60度の角度で光沢を測定、好ましくは15以下である。

a) 皮膜密着性

本発明においての処理した皮膜の密着性は4mm ϕ 180度折り曲げ加工後セロテープにて密着、剥離し、その剥離の程度を以下の評価方法に従い、評価した。

10点：異常なし

9点：剥離した割合が10%以下

8点：剥離した割合が20%以下

7点：剥離した割合が30%以下

6点：剥離した割合が40%以下

5点：剥離した割合が50%以下

4点：剥離した割合が60%以下

3点：剥離した割合が70%以下

2点：剥離した割合が80%以下

1点：剥離した割合が90%以下

0点：剥離した割合が90%より大

b) 耐食性(塩水噴霧試験)

JIS Z2371に準拠し、噴霧時間240時間後の白錆の程度を10点満点で評価した。評価は平面部と4mm ϕ 180度曲げ加工部については116時間後で評価を行った。また、評価基準は下記のものとした。

10点：異常なし

9点：白錆発生面積が10%以下

8点：白錆発生面積が20%以下

7点：白錆発生面積が30%以下

6点：白錆発生面積が40%以下

5点：白錆発生面積が50%以下

4点：白錆発生面積が60%以下

3点：白錆発生面積が70%以下

2点：白錆発生面積が80%以下

1点：白錆発生面積が80%を超えるあるいは赤錆発生

c) スポット溶接性

鋼板を2枚重ねあわせて、電極先端径4.5mm ϕ 、加圧力200Kg-f、通電時間10サイクル、保持時間10サイクルにて3秒間隔で連続100打点交流抵抗溶接を行い、目視にて溶接性を判定した。

【0048】評価基準は下記のものとした。

○：安定して溶接可能

△：通電不良による微視的未通電であるスパークが発生

×：通電不能

実施例1~14

実施例1

亜鉛ニッケル合金めっき鋼板(Ni含有率11%、めっき量 20 g/m^2 、平均粗さ $1.6\text{ }\mu\text{m}$)を NaNO_3 を 0.35 mol/L 、りん酸 1.0 mol/L のpH1.2の水溶液中で電流密度 20 A/dm^2 、 100°C で陽極電解して黒色皮膜層を 1.2 g/m^2 生成させた。これを流水にて水洗し、エアブローにて乾燥させた後、L値15の黒色外観が得られた。その上にクロムを含まない防錆コーティングを乾燥皮膜 $1\text{ }\mu\text{m}$ になる様に塗布した後、 400°C の熱風循環焼き付け炉で板温 150°C となる様に焼き付け、その後空冷にて室温まで冷却した。

【0049】クロムを含まない防錆コーティング剤としては、固形分として東邦化学社製オレフィン樹脂(商品名:ハイテックス-7024)50重量部と旭電化社製ウレタン樹脂(商品名:ボンタイターHUX-320)50重量部の合計樹脂固形分100重量部に対し、チオカルボニル基含有化合物としてチオ尿素を固形分として2.5重量部、微粒シリカとして日産化学社製シリカ(商品名:スノーテックス-N)を固形分として20重量部、りん酸アンモニウムを PO_4 として1.0重量部、カーボンブラック15重量部、つや消し剤として $3\text{ }\mu\text{m}$ 粒径のアクリル樹脂ビーズを7重量部、シラン化合物として γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン「KBE-403」(信越化学社)を1重量部になる様に純水に薄め、全固形分濃度が20%になるように調整し、pHを8.0に調整したものをを用いた。

【0050】いずれも優れた性能を示した。

実施例2

実施例2は上記クロムを含まない防錆コーティング剤の成分より艶消し剤を除いた本発明例であるが、性能は優れた特性を示したが、光沢(G値)があがった。

【0051】比較例1

比較例1は実施例1の黒色皮膜形成後に35%還元クロム酸の塗布型クロメートをCrとして 30 mg/m^2 塗布し、板温 80°C で乾燥後、実施例1の防錆コーティング剤中のりん酸化合物およびチオカルボニル基含有化合物を含まないものを同じく $1\text{ }\mu\text{m}$ 塗布した比較例である。

【0052】耐食性は優れていたが、皮膜密着性が若干劣っていた。またこの比較例を沸騰水中で30分煮沸したところ、鋼板表面よりCrが 12 mg/m^2 溶出した。この様にクロメートを用いると使用環境によっては有害な6価Crが溶出する事が判明した。

比較例2~3

比較例2は実施例1のクロムを含まない防錆コーティング剤より、チオ尿素を除いたものであり、比較例3はさらにりん酸アンモニウムをも含まない比較例であるが、本発明例に比較して、皮膜の密着性および耐食性が低下していた。

【0053】実施例3~31

実施例3~31は亜鉛ニッケル合金めっき鋼板(Ni含有率11%、めっき量 20 g/m^2 、平均粗さ $1.2\text{ }\mu\text{m}$)を $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 130 g/L 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 150 g/L 、 NaNO_3 2 g/L の水溶液をpH2.0に調整後 40°C で電流密度 40 A/dm^2 、通電量 30 C/dm^2 で黒色皮膜を 2.2 g/m^2 析出させ、L値18の鋼板を得た。その上に実施例1と同じく構成のクロムを含まない防錆コーティング剤を厚み 1.2 g/m^2 で形成させた。

10 【0054】ただし、防錆コーティング剤中の微粒シリカの薬剤とりん酸化合物薬剤との添加量を変化させた本発明実施例である。なお、表1中のりん酸化合物薬剤は以下にあわす。

記号A りん酸1水素アンモニウム

記号B りん酸2水素アンモニウム

記号C りん酸

記号D りん酸ナトリウム+りん酸1水素アンモニウム=1:1

記号E ビロりん酸アンモニウム

20 また、表1中のシリカ薬剤は以下に表する。

記号A 日産化学社製スノーテックス-N

記号B 日産化学社製スノーテックス-NS

記号C 日産化学社製スノーテックス-C

記号D 日産化学社製スノーテックス-NXS

記号E 旭電化社製 アテライトAT-20N

記号F 旭電化社製 アテライトAT-20A

りん酸化合物濃度が高いほどやや皮膜の密着性が低下する傾向であった。また、シリカ濃度が高いほど皮膜の密着性が低下し、G値も低下する傾向があった。さらにいずれの成分も耐食性に寄与しており、添加により向上するが、添加量が増大すると、かえって皮膜の溶解性を高めてしまい、耐食性が低下する傾向も伺えた。

【0055】比較例4~10

比較例4はりん酸が30重量部でと本発明実施例よりも高く、シリカを含まないものであるが、耐食性も、皮膜の密着性も低いものであった。比較例5、6は本発明実施例よりもりん酸が高く、かつシリカを含むものであるが、特にシリカが本発明実施例よりも高い。比較例5はすべての性能が劣化している。また、これらの2例のコーティング剤は1ヶ月の放置により、いずれもゲル化現象を生じたが、他はそのような現象は認められなかった。

【0056】比較例7はシリカ、りん酸化合物ともに含み、シリカの範囲が本発明実施例よりも高いものであるが、皮膜の密着性が低下している。比較例8はシリカもりん酸化合物も含まれない比較例であるが、耐食性が非常に劣位のものであった。比較例9はりん酸化合物を含むが、本発明例の範囲以下の濃度でかつシリカが含まれない比較例であり、比較例10はシリカを含むが、本発明実施例の範囲以下の濃度でかつりん酸化合物が含まれ

ない比較例であるがともに耐食性が劣位であった。

【0057】実施例32～45

本発明実施例3と同じ手法で黒色皮膜を得た鋼板表面にクロムを含まない防錆コーティングを乾燥皮膜1μmになる様に塗布した後、400℃の熱風循環焼き付け炉で板温150℃となる様に焼き付け、その後水冷し、エアブローにて乾燥した。

【0058】クロムを含まない防錆コーティング剤としては、固形分として東邦化学社製オレフィン樹脂（商品名：ハイテックS-7024）50重量部と旭電化社製ウレタン樹脂（商品名：ボンタイターHUX-320）50重量部の合計樹脂固形分100重量部に対し、チオカルボニル基含有化合物を種々変化させ、微粒シリカとして日産化学社製シリカ（商品名：スノーテックス-N）を固形分として25重量部、りん酸2水素アンモニウムを PO_4 として1.5重量部、カーボンブラックを7重量部になる様に純水に薄め、全固形分濃度が20%になるように調整し、pHを7.5に調整したものをを用いた。

【0059】また、表2中のチオカルボニル基含有化合物は以下に表わすものである。

記号A チオ尿素

記号B 1,3ジエチル-2-チオ尿素

記号C 1,3ジフェニル-2-チオ尿素

記号D ジブチルチオ尿素

記号E テトラメチルチウラムモノスルフィド

記号F テトラメチルチウラムジスルフィド

記号G チオアセトアミド

記号H チオアセトアルデヒド

これらの性能評価結果を表2に示す。

【0060】比較例11～12

実施例32～45に対し比較例11はチオカルボニル基含有化合物濃度が本発明実施例の範囲以下の比較例をまた、比較例12はチオカルボニル基含有化合物を含まない比較例であるが、いずれも耐食性が劣っていた。

実施例46～60

本発明実施例3と同じ手法で黒色皮膜を得た鋼板表面にクロムを含まない防錆コーティングを乾燥皮膜0.7μmになる様に塗布した後、400℃の熱風循環焼き付け炉で板温120℃となる様に焼き付け、エアブローにて室温まで冷却した。

【0061】クロムを含まない防錆コーティング剤としては、固形分として東邦化学社製オレフィン樹脂（商品名：ハイテックS-7024）50重量部と旭電化社製ウレタン樹脂（商品名：ボンタイターHUX-320）50重量部の合計樹脂固形分100重量部に対し、バナジウム酸化合物を種々変化させ、微粒シリカ、りん酸化合物、チオカルボニル基含有化合物は表1～2の記号に従い、表3の様に調整し純水に薄め、全固形分濃度が25%になるようにさらに調整し、pHを6.8に調整し

たものを用いた。

【0062】また、表3中のバナジウム酸化合物は以下に表わすものである。

記号A バナジウム酸アンモニウム

記号B バナジウム酸

記号C バナジウム酸ストロンチウム

記号D リンバナジウム酸アンモニウム

記号E バナジウム酸カリウム

比較例13～14

10 比較例13はチオカルボニル基含有化合物濃度が本発明例の範囲以下の比較例をまた、比較例14はチオカルボニル基含有化合物を含まない比較例であるが、いずれも耐食性が劣っていた。

【0063】実施例61～83

鋼板の種類として板厚0.8mmの

記号A 溶融亜鉛めっき鋼板（浴中アルミニウム：0.22%）メッキ付着量140g/m²

記号B 5%アルミニウム-亜鉛合金溶融亜鉛めっき鋼板 メッキ付着量80g/m²

20 記号C 5%アルミニウム-亜鉛合金溶融亜鉛めっき鋼板 メッキ付着量60g/m²

記号D 蒸着亜鉛めっき鋼板 メッキ付着量10g/m²

記号E 電気11%ニッケル-亜鉛合金めっき鋼板 メッキ付着量20g/m²

記号F 電気亜鉛めっき鋼板 メッキ付着量20g/m²

記号G 合金化溶融亜鉛-10%鉄合金メッキ鋼板 メッキ付着量45g/m²

30 を用いて、本発明実施例3と同じ手法を用いて黒色皮膜を得、その上にクロムを含まない防錆コーティング剤としては、樹脂として

記号A 東邦化学社製オレフィン樹脂（商品名：ハイテックS-7024）50重量部と旭電化社製ウレタン樹脂（商品名：ボンタイターHUX-320）50重量部の混合樹脂

記号B 東邦化学社製オレフィン樹脂（商品名：ハイテックS-7024）100重量部

記号C 東亜合成社製アクリル樹脂（商品名：AP-1058（12））100重量部

記号D 昭和高分子社製エポキシ樹脂（商品名：ポリゾール8500）100重量部

記号E 高松油脂社製ポリエステル樹脂（商品名：ベスレジンA-124G）100重量部

に対し、チオカルボニル基含有化合物としてチオ尿素を固形分として2.5重量部、微粒シリカとして日産化学社製シリカ（商品名：スノーテックス-N）を固形分として15重量部、りん酸アンモニウムを PO_4 として1.0重量部、カーボンブラックを10重量部、つや消し剤として4μm粒径のアクリル樹脂ビーズを5重量

部、さらにシラン化合物として、下記の記号で表わせる化合物

A: γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン「KBE-403」(信越化学社製)

B: γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン「KBM-403」(信越化学社製)

C: ビニルトリメトキシシラン「KBM-1003」(信越化学社製)

D: N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン「KBE-603」(信越化学社製)

E: γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン「KBM-803」(信越化学社製)

を表4に示す重量部になる様に純水に薄め、全固形分濃度が20%になるように調整し、pHを8.0に調整したものをを用いた。

【0064】比較例15~16

合金化溶融亜鉛-10%鉄合金メッキ鋼板を下地に用いたものは皮膜付着量が低いと白錆や赤錆が出やすく、耐食性が劣る傾向であったが、他のメッキ材では良好な特性を示した。また、皮膜付着量が本発明例の範囲以下の比較例15や本発明例の皮膜がまったく無い比較例16は耐食性がやや劣っていた。

【0065】実施例84~95

実施例3と同じ手法で黒色皮膜を得た鋼板表面にクロムを含まない防錆コーティング剤として、固形分として東邦化学社製オレフィン樹脂(商品名:ハイテックS-7024)50重量部と旭電化社製ウレタン樹脂(商品名:ボンタイターHUX-320)50重量部の合計樹脂固形分100重量部に対し、チオカルボニル基含有化合物としてチオ尿素を固形分として2.5重量部、微粒

シリカとして日産化学社製シリカ(商品名:スノーテックス-N)を固形分として20重量部、りん酸2水素アンモニウムを PO_4 として1.0重量部、シラン化合物として γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン「KBE-403」(信越化学社製)を1重量部、になる様に純水を薄め、全固形分濃度が20%になるように調整し、pHを8.0に調整したものをを用いクロムを含まない防錆コーティング剤乾燥皮膜厚みを表5に示す様に塗布した後、600℃の熱風乾燥炉にて板温150℃となるように焼き付け、その後風冷し乾燥した。

【0066】さらにその上層に固形分として東邦化学社製オレフィン樹脂(商品名:ハイテックS-7024)100重量部に対し、日産化学社製シリカ(商品名:スノーテックス-N)を固形分として15重量部、チオカルボニル基含有化合物としてチオ尿素を固形分として2.5重量部、りん酸2水素アンモニウムを PO_4 として1.0重量部、カーボンブラックを10重量部、つや消し剤として粒径3 μm のアクリル樹脂ビーズを3重量部、潤滑剤として粒径3 μm のポリエチレンワックスを5重量部添加した樹脂塗料を全固形分濃度が25%になる様に希釈し、有機樹脂層として表5に示す乾燥皮膜付着量塗布し、400℃の熱風乾燥炉にて板温120℃になるように焼き付け、その後水冷し、エアブローで乾燥させた。

【0067】実施例はいずれも耐食性が良好であった。また総合の膜厚が厚くなればスポット溶接性が低下する傾向が、逆に総合の膜厚が薄くなれば耐食性が低下する傾向も認められた。

【0068】

【表1】

表1

例	りん酸化合物		シリカ		性 能				L 値	G 値
	薬剤名	添加量 (重量部)	薬剤名	添加量 (重量部)	皮膜 密着	耐食性				
						平面部	曲げ加工部			
実施例 1	B	1	A	20	10	10	10	11	12	
2	B	1	A	20	10	10	10	10	20	
3	A	10	無し	—	10	10	10	11	12	
4	A	20	無し	—	9	10	10	11	12	
5	A	10	無し	—	10	10	10	11	12	
6	A	0. 1	無し	—	10	4	4	11	12	
7	A	1	無し	—	10	5	5	11	12	
8	B	10	無し	—	9	10	10	11	12	
9	B	20	無し	—	9	10	10	11	12	
10	無し	—	A	100	9	10	10	12	12	
11	無し	—	B	30	10	10	10	11	12	
12	無し	—	C	10	10	9	9	11	12	
13	無し	—	D	30	10	10	10	11	12	
14	無し	—	D	40	10	10	10	11	12	
15	無し	—	D	80	10	10	10	11	12	
16	A	0. 5	A	100	9	10	10	11	10	
17	A	0. 1	A	500	4	8	9	14	9	
18	A	2	A	50	10	10	10	11	11	
19	A	3	A	5	10	7	6	11	12	
20	A	10	B	1	10	6	5	11	12	
21	A	1	B	30	10	10	10	11	12	
22	B	1	C	30	10	10	10	11	12	
23	A	1	C	20	10	10	10	11	12	
24	C	0. 5	D	30	10	10	10	11	12	
25	D	2	E	10	10	10	10	11	12	
26	D	1	A	20	10	9	9	11	12	
27	A	1	D	20	10	10	10	11	12	
28	E	0. 5	E	20	10	9	8	11	12	
29	E	1	A	20	10	9	9	11	12	
30	A	0. 5	E	20	10	9	8	11	12	
31	A	0. 0 1	F	300	4	8	7	14	11	
比較例 1	—	—	A	20	6	10	10	11	12	
比較例 2	B	1	A	20	3	3	3	11	12	
比較例 3	無し	—	A	20	3	3	3	11	12	
比較例 4	A	30	無し	—	8	4	3	11	13	
比較例 5	A	30	B	700	3	6	5	18	8	
比較例 6	B	25	A	40	10	10	10	11	12	
比較例 7	C	1	A	600	2	5	4	18	10	
比較例 8	無し	—	無し	—	10	3	3	11	15	
比較例 9	A	0. 0 0 5	無し	—	10	3	3	11	15	
比較例 10	無し	—	B	0. 5	10	3	3	11	10	

例	チオカルボニル		性 能				
	薬剤名	添加量 (重量部)	皮膜 密着	耐食性		L 値	G 値
				平面部	曲げ加工部		
実施例32	A	0.1	10	4	3	11	20
33	A	3	10	10	10	11	20
34	A	10	10	10	10	11	20
35	A	50	10	10	10	11	20
36	B	3	10	10	10	11	20
37	B	1	10	10	10	11	20
38	B	10	10	10	10	11	20
39	C	3	10	10	10	11	20
40	C	1	10	10	10	11	20
41	D	3	10	9	9	11	20
42	E	2	10	10	10	11	20
43	F	10	10	10	10	11	20
44	G	3	10	10	10	11	20
45	H	10	10	10	10	11	20
比較例11	B	0.05	10	3	3	11	20
比較例12	無し	—	10	3	3	11	20

表3

例	バナジウム酸		チオカルボニル		りん酸化合物		シリカ		性 能				
	薬剤名	添加量 (重量部)	薬剤名	添加量 (重量部)	薬剤名	添加量 (重量部)	薬剤名	添加量 (重量部)	皮膜 密着	耐食性		L値	G値
										平面部	曲げ加工部		
実施例46	A	0.1	無し	—	無し	—	無し	—	10	4	3	16	18
47	A	10	無し	—	無し	—	無し	—	10	10	10	16	18
48	A	20	無し	—	無し	—	無し	—	8	10	10	16	18
49	A	2	無し	—	無し	—	無し	—	10	10	10	16	18
50	A	2	無し	—	A	1	無し	30	10	10	10	16	18
51	A	2	無し	—	無し	—	A	30	10	10	10	16	18
52	A	2	A	2	A	1	A	30	10	10	10	16	18
53	A	2	A	2	B	1	A	20	10	10	10	16	18
54	B	0.1	A	12	C	2	A	30	10	10	10	16	18
55	B	2	A	2	C	1	A	30	10	10	10	16	18
56	C	2	A	2	A	1	A	30	10	9	9	16	18
57	D	2	B	2	A	2	D	30	10	10	10	16	18
58	E	2	A	2	A	1	A	30	10	10	10	16	18
59	A	2	D	2	A	1	A	40	10	10	10	16	18
60	A	5	E	2	B	1	G	30	10	10	10	16	18
比較例13	A	0.05	無し	—	無し	—	A	30	10	3	3	16	18
比較例14	A	0.05	無し	—	無し	—	無し	—	10	2	2	16	18

【0071】

* * 【表4】

表4

表 4

例	銅板 種類	樹脂種類 樹脂記号	シラン化合物		皮 膜 付着量 (μm)	性 能				L値	G値	スポット 溶接性
			種類	添加量 (重量部)		皮膜 密着	耐食性					
							平面部	曲げ加工部				
実施例 61	A	A	C	3	0. 1	10	1	2	15	18	○	
62	A	B	D	2	0. 5	10	7	8	13	12	○	
63	B	A	A	1	1. 2	10	10	10	11	12	○	
64	B	B			3	10	10	10	11	15	×	
65	C	A	B	5	1. 1	10	10	10	11	12	×	
66	C	B			1. 8	9	10	10	11	12	△	
67	D	A	A	1	3	10	10	10	11	15	×	
68	E	A	A	0. 01	1. 2	10	10	10	11	12	○	
69	E	A	A	0. 5	1. 2	10	10	10	11	12	○	
70	E	A	A	1	1. 2	10	10	10	11	12	○	
71	E	A	B	2	1. 2	10	10	10	11	12	○	
72	E	B	C	3	0. 8	10	10	10	11	12	○	
73	E	B	A	20	1. 2	10	10	10	11	12	○	
74	E	B	D	3	0. 6	10	10	10	11	12	○	
75	E	C	E	5	1. 2	10	10	10	11	12	○	
76	E	A			1. 8	10	10	10	11	12	△	
77	E	B			0. 5	10	10	10	13	12	○	
78	F	A	E	10	2	10	10	8	11	13	△	
79	F	B	A	1	1. 2	10	8	8	11	12	○	
80	G	A	B	1	1	10	10	10	11	12	○	
81	G	A			1. 8	10	9	8	11	13	△	
82	G	B	A	1	0. 9	10	7	7	11	12	○	
83	G	B			2. 5	10	10	10	11	14	×	
比較例 15	F	A			0. 05	10	1	1	15	20	○	
比較例 16	F	無し			0	—	1	1	15	20	○	

【0072】

* * 【表5】

表5

例	非クロム 防錆皮膜	有機樹脂 皮膜	性 能					
	皮 膜 付着量 (μm)	皮 膜 付着量 (μm)	皮膜 密着	耐食性		L値	G値	スポ ット 溶接
				平面部	曲げ加 工部			
実施例 84	0. 1	0. 4	10	3	4	13	13	○
85	0. 3	0. 8	10	8	6	11	12	○
86	0. 5	0. 5	10	9	8	12	12	○
87	0. 5	1. 5	10	10	10	11	12	○
88	3	0. 5	10	10	10	12	18	×
89	1. 1	1. 5	10	10	10	11	12	×
90	1. 8	0. 1	10	10	10	15	18	△
91	2	1	10	10	10	11	12	×
92	0. 1	1	10	9	9	11	12	○
93	1. 4	1	10	10	10	11	12	△
94	0. 8	0. 8	10	10	10	11	12	○
95	1. 3	0. 4	10	10	10	13	14	○

【0073】

※ 【符号の説明】

【発明の効果】本発明によれば、溶接可能な、耐食性に優れた非クロム型黒色亜鉛めっき鋼板が提供される。

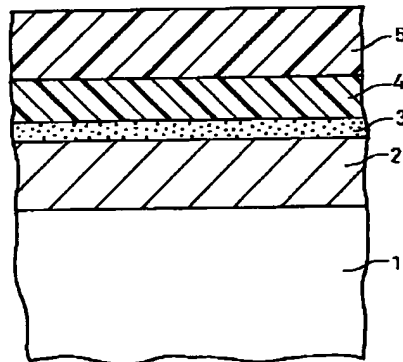
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の非クロム型黒色亜鉛めっき鋼板を示す断面図である。

- 1…鋼板
2…亜鉛めっき層
3…黒色金属/酸化物複合皮膜層
4…非クロム型防錆処理皮膜層
5…有機樹脂層

【図1】

図 1



フロントページの続き

(72)発明者 高橋 彰
千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式
会社君津製鐵所内
(72)発明者 森下 敦司
千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式
会社君津製鐵所内

(72)発明者 島倉 俊明
東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本
ペイント株式会社内
(72)発明者 山添 勝芳
東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本
ペイント株式会社内